

⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3127133 A1

⑩ Int. Cl. 3:
C08F10/00
C 08 F 4/64

DE 3127133 A1

⑩ Aktenzeichen: P 31 27 133.2
⑩ Anmeldetag: 9. 7. 81
⑩ Offenlegungstag: 27. 1. 83

⑩ Anmelder:
Hoechst AG, 6000 Frankfurt, DE

⑩ Erfinder:
Kaminsky, Walter, 2080 Pinneberg, DE; Hähnßen, Heinrich,
2071 Delingsdorf, DE; Küpper, Klaus, 2000 Hamburg, DE;
Woldt, Rüdiger, 3140 Lüneburg, DE

Rechtsgutachten

⑩ Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen und deren Copolymerisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen und deren Copolymerisaten durch Polymerisation in Lösungsmitteln, flüssigen Monomeren oder der Gasphase bei Temperaturen zwischen -50 und 200°C mittels einer löslichen, halogenhaltigen Übergangsmetallverbindung und Aluminoxanen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystems durchgeführt wird, das aus folgenden Komponenten besteht:

1) einer Übergangsmetall enthaltenden Verbindung der allgemeinen Formel

$(\text{Cyclopentadienyl})_2 \text{Me R Hal}$
in der R Cyclopentadienyl oder ein anderer C₅-C₆-Alkyrest oder ein Halogen, insbesondere Chlorid, ist, Me ein Übergangsmetall, insbesondere Titanium oder Zirkonium, Hal ein Halogen, insbesondere Chlorid

2) einer Aluminium enthaltenden Verbindung des Aluminoxan-Typs mit den allgemeinen Formeln

$\text{Al}_2\text{OR}_4(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_n$

für lineares Aluminoxan und

$(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_{n+2}$

für cyclisches Aluminoxan, in der n eine ganze Zahl von 0 bis 20 und R ein Methyl- oder Ethylrest, bevorzugt ein Methylrest, ist.

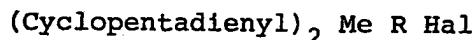
(31 27 133)

DE 3127133 A1

Patentansprüche

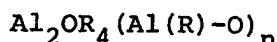
1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen und deren Copolymerisaten durch Polymerisation in Lösungsmitteln, flüssigen Monomeren oder der Gasphase bei Temperaturen zwischen -50 und 200 °C mittels einer löslichen, halogenhaltigen Übergangsmetallverbindung und Aluminoxanen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystems durchgeführt wird, das aus folgenden Komponenten besteht:

a) einer Übergangsmetall enthaltenden Verbindung der allgemeinen Formel



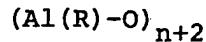
in der R Cyclopentadienyl oder ein anderer C₁-C₆-Alkylrest oder ein Halogen, insbesondere Chlorid, ist, Me ein Übergangsmetall, insbesondere Titanium oder Zirkonium, Hal ein Halogen, insbesondere Chlorid

b) einer Aluminium enthaltenden Verbindung des Aluminoxan-Typs mit den allgemeinen Formeln



für lineares Aluminoxan

und



für cyclisches Aluminoxan, in der n eine ganze Zahl von 0 bis 20 und R ein Methyl- oder Ethylrest, bevorzugt ein Methylrest, ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators, bestehend aus Biscyclopentadienyltitan- bzw. zirkoniumdichlorid oder Biscyclopentadienyltitan- bzw. zirkoniummonomethylmonochlorid und Methylaluminoxan, durchgeführt wird und n größer als 3 ist.

09.07.81

Prof. Dr. W. Kaminsky

-2-

3127133

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Polymerisation in Lösungsmitteln Aluminoxankonzentrationen von 10^{-8} bis 10^{-1} mol/l und Übergangsmetall in Aluminiumverhältnissen von $10 : 1$ bis $10^8 : 1$ angewendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Ethylen bevorzugt bei Übergangsmetallkonzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-8} mol/l durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation auch mit verunreinigtem Ethylen möglich ist, ohne daß weitere Katalysatorkomponenten zugeführt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationstemperatur vorzugsweise zwischen 20 und 120°C liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation von Ethylen und Propylen durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation von Ethylen mit anderen α -Olefinen, vorzugsweise Buten und Hexen, zur Erniedrigung der Dichte des Polymerisates durchgeführt wird.

09.07.61

Prof. Dr. W. Kaminsky

3-

3127133

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen
und deren Copolymerisaten

Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein ein Verfahren zur Polymerisation von Ethylen und oder anderen Olefinen unter Verwendung neuer Ziegler-Katalysatorsysteme. Es handelt sich insbesondere um ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und Copolymeren von Ethylen mit anderen α -Olefinen, wie Propylen, Buten und Hexen bei Temperaturen zwischen -50 bis 200 °C mittels eines löslichen, halogenhaltigen Ziegler-Systems aus einer halogenhaltigen Übergangsverbindung und einer Sauerstoff enthaltenden Aluminiumalkylverbindung.

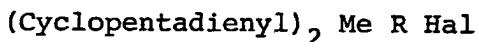
Seit 1955 ist bekannt, daß Übergangsmetallverbindungen in Kombination mit Hauptgruppenmetallalkylen, den sogenannten Ziegler-Katalysatoren, befähigt sind, auch bei niedrigem Druck Ethylen zu polymerisieren. Ferner sind aus DE-OS 2608 863 und 2608 933 derartige Polymerisationsverfahren bekannt, bei denen halogenfreie Ziegler-Katalysatoren eingesetzt werden, die aus Biscyclopentadienyltitan- oder zirkondialkyl und Aluminoxanen bestehen. Mit diesen Katalysatoren können bereits hohe Polymerisationsaktivitäten und Copolymerisationsaktivitäten erhalten werden, jedoch ist die Herstellung der halogenfreien Übergangsmetallverbindungen aufwendig, und gerade bei tieferen Polymerisationstemperaturen zeigen diese eine geringere Polymerisationsaktivität als die halogenhaltigen.

In der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren vorgeschlagen, das einen Katalysator benutzt, der von leicht zugänglichen (käuflichen) Übergangsmetallkomponenten ausgeht und zudem noch den weiteren Vorteil besitzt, bei den üblichen Polymerisationstemperaturen zwischen 40 und 80 °C höhere Polymerisationsaktivitäten aufzuweisen als entsprechende halogenfreie Systeme. Die außerordentliche hohe Polymerisationsaktivität gestattet es, auch Olefine (z.B. Buten, Hexen) in die Polyethylenmatrix einzubauen. Mit anderen löslichen Systemen lassen sich diese Olefine nur schwer polymerisieren. Im Vergleich zu anderen halogenhaltigen Systemen,

bei denen hohe Konzentrationen an Titan-, Aluminium- und oder Magnesiumchloriden verwendet werden, enthält der vorgeschlagene Katalysator nur wenig Halogen an der Übergangsmetallverbindung, die mit Konzentrationen bis herab zu 10^{-10} mol/l eingesetzt werden. Hierdurch werden Korrosionen in den Polymerisationsanlagen stark vermindert. Außerdem sind die produzierten Polyolefine stärker halogenfrei als nach den bisher geübten Verfahren, die Ziegler-Katalysatoren einsetzen. Die Löslichkeit der Komponenten und des sich bildenden Mischkatalysators gestatten sehr einfache Dosier- und Verarbeitungsschritte.

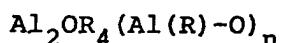
Die Polymerisation der Olefine wird im vorgeschlagenen Verfahren mit einem Katalysator durchgeführt, der aus den folgenden Komponenten besteht:

1. einer Übergangsmetall enthaltenden Verbindung der allgemeinen Formel

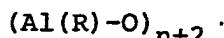


in der R Cyclopentadienyl oder ein anderer C₁-C₆-Alkylrest oder ein Halogen, insbesondere Chlorid, ist, Me ein Übergangsmetall, insbesondere Titanium oder Zirkonium, Hal ein Halogen, insbesondere Chlorid

2. einer Aluminium enthaltenden Verbindung des Aluminoxan-Typs mit den allgemeinen Formeln



für lineares Aluminoxan und



für cyclisches Aluminoxan, in der n eine ganze Zahl von 0 bis 20 und R ein Methyl- oder Ethylrest, bevorzugt ein Methylrest, ist.

Vorzugsweise wird so gearbeitet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystems aus Bis(cyclopentadienyl)titan- bzw. zirkonium dichlorid oder Bis(cyclopentadienyl)titan- bzw. zirkonium monomethylmonochlorid und Methylaluminoxan durchgeführt wird und n größer als 3 ist.

Es ist vorteilhaft, wenn bei der Polymerisation in Lösungsmitteln Aluminoxan-Konzentrationen von 10^{-8} bis 10^{-1} mol/l und Übergangsmetall in Aluminiumverhältnissen von 10 : 1 bis 10^8 : 1 angewendet werden. Die Polymerisationstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 20 und 120 °C.

Es ist zweckmäßig, zur gesteuerten Dichteregulierung des zu erzeugenden Polyethylen, die Polymerisation in Gegenwart von längerkettigen α -Olefinen oder Gemischen (z.B. Buten-1, iso-Buten, Hexen-1) durchzuführen. So lassen sich Polyethylen mit solchen Eigenschaften erzeugen, wie sie bisher durch energieaufwendige Hochdruckverfahren erhalten wurden.

Das vorgeschlagene Katalysatorsystem gestattet es ferner, Copolymerivate aus Ethylen und Propen beliebiger Zusammensetzung zu erzeugen, wobei die Propeneinheiten statistisch in ataktischer Form eingebaut werden.

Erstaunlicherweise ist das Katalysatorsystem sowohl geeignet für die Polymerisation in Lösungsmitteln, in den flüssigen Monomeren oder in der Gasphase. Im Vergleich zu Polymerisationen mit halogenfreien Systemen werden mit dem vorgeschlagenen halogenhaltigen Katalysator um 30 % höhere Aktivitäten gerade im Bereich der üblichen Polymerisationstemperaturen gefunden. Das mittlere Molekulargewicht der gebildeten Polymeren lässt sich dabei durch die Variation der Temperatur steuern, indem bei tieferen Temperaturen höhere, bei hohen Temperaturen niedrigere Molekulargewichte eingestellt werden können.

Ein weiterer Vorteil ist ferner die leichte Zugänglichkeit der Katalysatorkomponenten. Die Biscyclopentadienylzirkon- oder titan dichloride sind käuflich. Daraus können in einstufigen Reaktionen auch die entsprechenden Monoalkylmonochloridverbindungen hergestellt werden. Auch einige Alumoxane sind bereits auf dem Markt. Das besonders aktive Methylaluminoxan lässt sich durch vorsichtige Hydrolyse von Aluminiumtrimethyl in Toluol durch Hydratwasser des Kupfersulfatpentahydrat herstellen. Durch Stehenlassen der Lösungen bilden sich die längerkettigen, linearen und cyclischen, besonders aktiven Aluminoxane.

09.07.81
- 6 -

3127133

Gerade erst die auf diese Art hergestellten Methylalminoxane hohen Konzentrationsgrades ergeben, in Kombination mit den Biscyclopentadienylverbindungen, die hohe Polymerisationsaktivität, bereits bei Übergangsmetallkonzentrationen, die unter 10^{-6} mol/l liegen.

Darüberhinaus ist das Katalysatorsystem befähigt, wegen der Stabilität der Komponenten, auch nicht ganz reines Ethylen zu polymerisieren, so daß aufwendige Reinigungsschritte für die Entfernung von Fremdbestandteilen aus dem Ethylen entfallen können.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

In einem 1 Liter Glasautoklaven wurden nach Ausheizen und Spülen mit Argon 330 ml Toluol vorgelegt und auf + 90 °C thermostasiert. Anschließend wurden 300 mg (5,0 mmol) Aluminiumeinheiten Methylaluminoxan zugegeben. Nach kurzer Rührzeit (1 min.) wurde 0,1 ml einer toluolischen Lösung von $(C_5H_5)_2 Zr Cl_2$ ($3,33 \cdot 10^{-8}$ mol) zugegeben und nach einer weiteren Minute Ethylen bis zu einem Druck von 8 bar aufgepreßt. Die klare Reaktionslösung wurde aufgrund des entstehenden Polyethylen immer viskoser, so daß der Ansatz nach 20 Minuten durch Zugabe von n-Butanol abgebrochen wurde. Der n-Butanolzusatz bewirkte neben der sofortigen Zerstörung des Katalysators auch den Ausfall des entstandenen Polyethylen. Das Polymere wurde anschließend filtriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 13,6 g. Das mittlere Molekulargewicht wurde viskosimetrisch mit 91.000 bestimmt. Daraus errechnet sich eine Aktivität von $1,7 \cdot 10^6$ g PE/g Zr · h · bar. Diese ist um 30 % höher als im vergleichbaren halogenfreien System mit $1,2 \cdot 10^6$ g PE/g Zr · h · bar.

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden in Abänderung $3,4 \cdot 10^{-7}$ mol $(C_5H_5)_2 Ti Cl_2$, 295 mg (4,1 mmol Aluminoxan) eingesetzt und bei 20 °C polymerisiert. Die Ausbeute betrug nach 0,5 Stunden 5,7 g mit einem mittleren Molekulargewicht über 1.000.000. Dies entspricht einer Aktivität von 90.000 g PE/g Ti · h · bar.

Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet. In Abänderung wurden $3,33 \cdot 10^{-8}$ mol $(C_5H_5)_2 Zr (CH_3) Cl$ und 5,2 mol Aluminoxan eingesetzt. Nach einer Polymerisationszeit von 10 Minuten bei 70 °C ergab sich eine Polymerisationsaktivität von $0,8 \cdot 10^6$ g PE/g Zr · h · bar.

Beispiel 4

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch in nur 100 ml Toluol das Aluminoxan gelöst wurde. Nach kurzer Rührzeit (3 min.) wurde eine toluolische Lösung von $(C_5H_5)_2 Zr Cl_2$ ($1,66 \cdot 10^{-6}$ mol) zugegeben und nach weiteren 3 Minuten Propen aufgepreßt und zwar solange, bis das Gesamtflüssigkeitsvolumen im Autoklaven 330 ml betrug. Anschließend lief die Propenpolymerisation unter Röhren noch 44 Stunden bei $20^{\circ}C$ weiter, wobei die Reaktionslösung immer viskoser wurde. Danach wurde das überschüssige Propen abblasen, der Kontakt durch Zugabe von wenig Methanol zerstört und die verbleibende zähflüssige Phase mit ca. 400 ml Petrolether versetzt. Anschließend wurde zentrifugiert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das verbleibende ataktische Polypropylen nachgetrocknet. Die Ausbeute betrug 105 g. Das mittlere Molekulargewicht wurde viskosimetrisch mit 5.000 bestimmt.

Beispiel 5

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, jedoch mit Abänderung, daß Ethylen mit Buten-1 bei $60^{\circ}C$ copolymerisiert wurde. Dazu wurden zusätzlich 5,6 g Buten-1 über eine Druckbürette zugegeben und kurz darauf Ethylen bis zu einem Druck von 8,5 bar aufgepreßt. Nach 2 Minuten fiel weißes Copolymerisat aus. Die Ausbeute betrug 6,5. Die Dichte des Copolymerisates betrug nur 0,947 g/ml gegenüber 0,96 bei reinem Polyethylen.

Beispiel 6

In dem in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen und vorbehandelten Glasautoklaven wurden 50 ml Toluol vorgelegt und auf die Versuchstemperatur von $+ 20^{\circ}C$ thermostatisiert. Anschließend wurden 130 mg (2,2 mmol) Aluminiumeinheiten Methylaluminoxan zugegeben. Nach kurzer Rührzeit (3 min.) wurde eine toluolische Lösung von $(C_5H_5)_2 Zr Cl_2$ ($6,66 \cdot 10^{-7}$ mol) zugegeben und danach 50 ml Hexen-1 zupipettiert. Nach einer Rührzeit von 150 Stunden wurde die Polymerisation durch Zugabe von wenig Methanol abgebrochen. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurde analog wie in Beispiel 4 beschrieben, durchgeführt. Die Ausbeute betrug 8,4 g ataktisches, glasklares Polyhexen.

- 9 -

Beispiel 7

Analog zu den Beispielen 1 bis 6 wurden zur Erzeugung eines Ethylen-Hexen-Copolymerisates 190 ml Toluol und 10 ml Hexen-1 vorgelegt und auf die Versuchstemperatur von 60 °C thermostatisiert. Anschließend wurden 200 mg Methylaluminoxan (3,4 mmol Aluminiumeinheiten) zugegeben. Nach kurzer Rührzeit von ca. 5 Minuten wurden 0,5 ml einer $8,0 \cdot 10^{-4}$ molaren, toluolischen Lösung von $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ zugefügt und im Anschluß daran Ethen bis zu einem Druck von 8,5 bar aufgepreßt. Nach einer Polymerisationsdauer von 25 Minuten mußte der Kontakt durch Zugabe von Ethanol zerstört werden, da der Autoklav mit Polymeren gefüllt war. Die Aktivität ergab sich bei einer Ausbeute von 9,2 g zu $4 \cdot 10^5$ [g Polymer/g Zr · h · bar]. Die Dichte wurde zu 0,941 g/cm³ bestimmt.